

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЖЕЛЕЗА, ДОПИРОВАННЫХ ТИТАНОМ*

Замещения по подрешетке железа в соединении FeSe с тетрагональной кристаллической структурой типа PbO и пространственной группой $P4/nmm$, которое обладает переходом в сверхпроводящее состояние при температуре ниже $T_c \sim 8$ К [1], существенно влияют на его сверхпроводящие свойства. В настоящей работе исследовался состав $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ с наибольшим значением критической температуры $T_c^{\text{onset}} \approx 14.5$ К [2] в ряду $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$. В качестве допируемого элемента был выбран титан, так как предполагалось, что он препятствует образованию оксида железа при синтезе и не будет иметь собственного магнитного момента в соединениях.

Цель работы – изучение влияния допирования титаном на фазовый состав, структуру и сверхпроводящие свойства соединений системы $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_y\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ ($y = 0.04, 0.1, 0.3$).

Синтез образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_y\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ ($y = 0.04, 0.1, 0.3$) проводился в два этапа: на первом этапе были получены матрицы состава $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ при температуре 700 °С; на втором этапе было проведено допирование матриц титаном с последующим отжигом при температурах 950 °С для образцов с $y = 0.04$ и 0.1 и 1150 °С для образца с $y = 0.3$, затем образцы медленно охлаждались до комнатной температуры в течение 48 часов.

Исследование структуры и фазового состава полученных соединений проводилось при помощи дифрактометра Bruker AXS D8 Advance. Измерение температурных зависимостей электрического сопротивления производилось

* © Лучников С.В., Кислов Е.В., Баранов Н.В., Селезнева Н.В., 2021

стандартным четырехконтактным методом с использованием рефрижератора CryoFree204 в интервале температур 5.5–310 К.

Исходное соединение $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ включает две фазы: сверхпроводящую тетрагональную (пространственная группа $P4/nmm$) и гексагональную (пространственная группа $P3_121$) в остаточных количествах. Получены следующие значения кристаллографических параметров тетрагональной фазы: $a = 3.795(2) \text{ \AA}$, $c = 5.998(2) \text{ \AA}$; полученные значения хорошо согласуются с литературными данными [2].

Во всех допированных образцах наблюдается присутствие дополнительной тетрагональной фазы с пространственной группой $P4/nmm$, значение кристаллографического параметра c которой значительно больше, чем значение для исходной тетрагональной фазы.

Большее значение параметра c образующейся тетрагональной фазы обусловлено двумя факторами: во-первых, большой разницей в ионных радиусах Ti^{2+} (1.00 \AA) и Fe^{2+} (0.77 \AA); во-вторых, увеличением объемной доли гексагональной фазы, которое может привести к изменению соотношений Se/Te в тетрагональных фазах.

Из результатов измерения температурных зависимостей электросопротивления установлено, что в соединении $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{Ti}_{0.04}$ наблюдается незначительное увеличение значения критической температуры до $T_c^{\text{onset}} \approx 14.7 \text{ К}$. При увеличении концентрации титана происходит изменение типа проводимости с металлического на активационный, что связано с увеличением объемной доли гексагональной фазы. Переход в сверхпроводящее состояние для образца с $y = 0.1$ не является законченным – нулевого сопротивления в исследуемом интервале температур достичь не удалось.

Повышение концентрации титана до $y = 0.3$ приводит к значительному увеличению параметров c решеток обеих тетрагональных фаз до значений, близких к значениям параметра c несверхпроводящей фазы FeTe и, следовательно, существенному подавлению перехода в сверхпроводящее состояние.

В работе [2] было показано, что замещение железа никелем приводит к подавлению перехода в сверхпроводящее состояние даже при небольших концентрациях ($x < 0.05$). В нашем случае с увеличением концентрации титана до $y = 0.3$ значительно возрастает величина удельного сопротивления и наблюдается уменьшение температуры начала перехода T_c^{onset} , что может быть обусловлено увеличением параметра c элементарной ячейки исходной тетрагональной фазы на основе FeSe, обогащенной теллуром.

Список литературы

1. Superconductivity in the PbO-type structure alpha-FeSe / F. C. Hsu, J. Y. Luo, K. W. Yeh et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 2008. – V. 105. – P. 14262. DOI: 10.1073/pnas.0807325105.
2. Mizuguchi Y., Tomioka F., Tsuda S., Yamaguchi T., Takano Y. Substitution Effects on FeSe Superconductor // J. Phys. Soc. Jpn. – 2009. – V. 78. – P. 074712. DOI: 10.1143/JPSJ.78.074712.
3. Lehman M.C., Llobet A., Horigane K., Louca D. The crystal structure of superconducting FeSe_{1-x}Te_x by pulsed neutron diffraction // J. Physics: Conference Series. – 2010. – V. 251. – P. 012009. DOI: 10.1088/1742-6596/251/1/012009.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № FEUZ-2020-0054).